

GALVANNEALED STEEL SHEET

JP PATENT 2932850

Publication number: JP6081099**Publication date:** 1994-03-22**Inventor:** NAKAMORI TOSHIO; HORI MASAHICO; ADACHI YOSHITAKA**Applicant:** SUMITOMO METAL IND**Classification:****- International:** C22C38/00; C22C38/06; C23C2/06; C23C2/28; C23C30/00; C22C38/00; C22C38/06; C23C2/06; C23C2/28; C23C30/00; (IPC1-7): C23C2/06; C22C38/00; C22C38/06; C23C2/28; C23C30/00**- European:****Application number:** JP19920231054 19920831**Priority number(s):** JP19920231054 19920831**Report a data error here****Abstract of JP6081099**

PURPOSE:To provide a galvanized steel sheet excellent in the adhesion of the interface between the plated layer and steel. **CONSTITUTION:**This galvanized steel sheet is the one in which a plated layer having 8 to 18wt.% Fe concn. and 0.2 to 0.4wt.% Al concn., and the balance substantial Zn (small amounts of Pb, Cd, Sn, Sb, Ni, Cr, Mg and Mn may be incorporated) is present on the surface of a steel sheet contg., by weight, <=0.01% C, 0.05 to 1.00% Si, 0.5 to 2.5% Mn as well as Mn (%) >=0.5% Si (%), <=0.02% S, <=0.007% P and >=0.01% Ti, and the balance substantial Fe (ordinary amounts of Nb, B and Al may be incorporated), and the roughness of the surface of the steel sheet after being freed from the plated layer, i.e., the part of the interface between the plated layer and steel sheet is regulated to >=6.5µm by ten-point average roughness RZ.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-81099

(43) 公開日 平成6年(1994) 3月22日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 2 3 C 2/06				
C 2 2 C 38/00	3 0 1 T			
	38/06			
C 2 3 C 2/28				
	30/00	B		

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平4-231054

(22) 出願日 平成4年(1992) 8月31日

(71) 出願人 000002118

住友金属工業株式会社

大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号

(72) 発明者 中森 俊夫

大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号住

友金属工業株式会社内

(72) 発明者 堀 雅彦

大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号住

友金属工業株式会社内

(72) 発明者 足立 吉隆

大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号住

友金属工業株式会社内

(74) 代理人 弁理士 穂上 照忠

(54) 【発明の名称】 合金化溶解亜鉛めっき鋼板

(57) 【要約】

【目的】 めっき層／鋼界面の密着性に優れた合金化溶解亜鉛めっき鋼板の提供。

【構成】 重量％で、C : 0.01％以下、Si : 0.05～1.00％、Mn : 0.5～2.5％で、かつ、 $Mn(\%) \geq 0.5 \times Si(\%)$ 、S : 0.02％以下、P : 0.007％以下、Ti : 0.01％以上を含有し、残部が実質的にFeである鋼板 (Nb、BおよびAlの通常程度の含有は可) の表面に、Fe濃度が8～18重量％、Al濃度が0.2～0.4重量％で、残部が実質的にZnであるめっき層 (若干のPb、Cd、Sn、Sb、Ni、Cr、MgおよびMnの含有は可) が存在し、このめっき層を除去した後の鋼板表面、すなわち、めっき層と鋼板との界面部分の粗さが10点平均粗さR_aで6.5μm以上である合金化溶解亜鉛めっき鋼板。

【特許請求の範囲】

【請求項1】重量%で、C：0.01%以下、Si：0.05～1.00%、Mn：0.5～2.5%で、かつ、 $Mn(\%) \geq 0.5 \times Si(\%)$ 、S：0.02%以下、P：0.007%以下、Ti：0.01%以上を含有し、残部が実質的にFeである鋼板の表面に、Fe濃度が8～18重量%、Al濃度が0.2～0.4重量%で、残部が実質的にZnであるめっき層が存在し、このめっき層を除去した後の鋼板表面の粗さが10点平均粗さR_aで6.5μm以上であることを特徴とする合金化溶融亜鉛めっき鋼板。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、めっき層と基材鋼板との密着性に優れ、特に家電用塗装鋼板、自動車用鋼板として好適な合金化溶融亜鉛めっき鋼板に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、家電、建材、及び自動車の産業分野においては亜鉛系のめっき鋼板が大量に使用されているが、とりわけ、防錆機能、塗装後の性能、経済性等に優れる合金化溶融亜鉛めっき鋼板が広く用いられている。

【0003】合金化溶融亜鉛めっき鋼板は、通常、連続的に溶融亜鉛めっきを施した鋼板を合金化用熱処理炉で500～600℃の雰囲気温度で3～30秒加熱保持し、Fe-Zn合金めっき層を形成させることにより製造される。めっき層はFe-Znの金属間化合物からなり、めっき層の平均Fe濃度は一般に7～12重量%である。めっき付着量は、片面当たり25～70g/m²であり、この範囲より少ないものは通常的手段では製造することが難しく、またこの範囲を上回るものはめっき層の耐パウダリング性を確保することが困難であるため一般には供給されていない。

【0004】めっき層中には通常0.12～0.2重量%前後のAl（アルミニウム）が含有されることが多い。この理由の一つは、合金化溶融亜鉛めっき鋼板と通常の溶融亜鉛めっき鋼板の製造設備が同一の場合が多く、通常の溶融亜鉛めっき鋼板を製造するときに亜鉛浴中に添加したAlが、合金化溶融亜鉛めっき鋼板を製造するときに不可避免的に混入するからである。通常の溶融亜鉛めっき鋼板の製造において、Alを添加する目的は、めっき層と基材鋼板との界面に形成される合金相の加工性が悪いので、この合金相の形成を抑制し、めっき層の加工性を確保するためである。

【0005】もう一つの理由は、合金化溶融亜鉛めっき鋼板のめっき層の耐パウダリング性を確保し、かつ製造時におけるドロスの発生を抑制するために、合金化溶融亜鉛めっき鋼板を製造するときにも0.08～0.11重量%のAlを亜鉛浴中に添加して溶融亜鉛めっきを施すからである。Alはめっき層中で富化する傾向があり、Al濃度が0.08～0.11重量%の亜鉛浴中で溶融亜鉛めっきを施せば、めっき層中のAl濃度は0.12～0.2重量%となる。

【0006】合金化溶融亜鉛めっき鋼板の素材としては、従来、低炭素Alキルド鋼が用いられることが多かった。しかし、近年その用途が拡大するにつれて、特に自動車車体への適用が増すにつれて、深絞り性が要求されることが多くなったため、IF鋼（Interstitial Free Steel）と呼ばれる極低炭素鋼が使用される場合も増加しており、さらに、鋼の強度を向上させるために、その成分系、あるいは、Tiの添加量を若干少なくして極わずかの固溶炭素が存在するようにした成分系の鋼にPを添加した高張力鋼板も大量に使用されている。

【0007】上記のように広い用途を有する合金化溶融亜鉛めっき鋼板においては、そのめっき層が金属間化合物であることに起因して、めっき層と鋼板との界面（以下、「めっき層／鋼界面」と記す）におけるめっき層の密着性が悪いという欠点がある。すなわち、変形の仕方もしくは応力の付与状態により、めっき層／鋼界面で剥離が生じ易い。特に、塗装した後の衝撃的な変形や、剪断等の加工でめっき層に剪断力が作用すると、剥離を生じやすく、例えば、自動車用鋼板においては、寒冷地で石跳ねによる衝撃を受けた場合、塗膜の剥離にともなってめっき層が剥離したりする。つまり、耐チッピング性に劣っている。また、めっき鋼板を接着材で接合した場合には、やはりめっき層／鋼界面で剥離してしまうことがある。

【0008】Ni-Zn、Fe-Zn等の電気めっき鋼板の場合にも、そのめっき層は金属間化合物であるから、界面におけるめっき層の密着性は低いが、適当な前処理手段（例えば、合金めっきに先立って、NiやFeの下地めっきを行うこと）によってこの問題を解決できることが知られている。しかし、合金化溶融亜鉛めっき鋼板においては、適切な解決手段がないのが実状である。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】上記のように、合金化溶融亜鉛めっき鋼板においては、そのめっき層が金属間化合物であることから、めっき層／鋼界面におけるめっき層の密着性が低く、そのために、過酷な変形や衝撃（特に塗装後の）に耐えないという欠点がある。特に、鋼の強度を向上させるためにPを添加した高張力合金化溶融亜鉛めっき鋼板のめっき層／鋼界面の密着力は非常に小さい。

【0010】このような界面でのめっき層の剥離に影響を与える要因として、界面密着強度の他に、界面の幾何学的な形状、めっき層および基材鋼板の機械的な性質や物理常数（例えば弾性率）等が考えられる。従って、界面での密着性に優れた合金化溶融亜鉛めっき鋼板を得るためには、めっき層の改質、めっき層と鋼板との界面の幾何学的形状の適正化、基材鋼板の化学組成の適正化等の観点からの対策が必要となる。

【0011】本発明の目的は、めっき層／鋼界面の密着力を大幅に向上させた高強度合金化溶融亜鉛めっき鋼板

を提供することにある。

【0012】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、合金化溶融亜鉛めっき鋼板のめっき層／鋼界面の密着力について基礎的な検討を重ねた結果、合金化処理後のめっき層／鋼界面を、凹凸が激しく、めっき層と鋼とが複雑に入り組んだ、いわば錯綜化した状態とすることが有効であり、この界面の状態は基材鋼板の結晶方位および化学成分によって大きく変わることを見出した。すなわち、合金化処理過程でめっき層／鋼界面に Γ 相が形成される際、基材鋼板の表面がZnにより凹状に侵食されるが、この Γ 相形成反応の速度が母材の結晶方位によって異なり、 α 相の{111}面では小さく α {100,110}面では大きいので、 α {100}面の方位と α {111,100}面の方位を適当に制御することによって、基材鋼板の表面の一部のみを優先的に侵食し、めっき層／鋼界面の形状、つまり、めっき層を除去した後の鋼板の表面形態を、凹凸の激しい、表面粗さの大きい状態とすることが可能である。

【0013】また、 Γ 相形成反応の速度は鋼板の化学成分によっても大きな影響を受け、特にP及びCの含有量が少なく、Siがある程度含有されていると、結晶方位による Γ 相形成反応の速度差が大きくなり、合金化溶融亜鉛めっき層を除去した後の鋼板の表面形態を粗くするのに有効である。さらに、亜鉛浴中に適当量のAlが存在することが望ましい。なお、溶融亜鉛めっき処理の前に予め鋼板表面を凹凸の激しい、粗い状態にしても、合金化の過程でこの鋼板表面の粗さは失われるので、めっき層／鋼界面の密着力を向上させる効果は認められない。

【0014】本発明は、上記の知見に基づいてなされたもので、その要旨は、下記の合金化溶融亜鉛めっき鋼板にある。

【0015】重量%で、C:0.01%以下、Si:0.05~1.00%、Mn:0.5~2.5%で、かつ、 $Mn(\%) \geq 0.5 \times Si(\%)$ 、S:0.02%以下、P:0.007%以下、Ti:0.01%以上を含有し、残部が実質的にFeである鋼板の表面に、Fe濃度が8~18重量%、Al濃度が0.2~0.4重量%で、残部が実質的にZnであるめっき層が存在し、このめっき層を除去した後の鋼板表面の粗さが10点平均粗さR_aで6.5 μm 以上であることを特徴とする合金化溶融亜鉛めっき鋼板。

【0016】

【作用】以下に、本発明の構成要件とその作用効果について説明する。なお、鋼およびめっき層中の化学成分の「%」は「重量%」を意味する。

【0017】本発明の合金化溶融亜鉛めっき鋼板の基板となる鋼板の化学組成を上記のように定めたのは、以下の理由に基づく。

【0018】C:Cは Γ 相形成反応の速度の結晶方位による差異をなくし、鋼板表面のZnによる侵食に対する結

晶方位異方性を抑制する作用を有しており、合金化処理後の鋼板表面が、凹凸の激しい、表面粗さの大きい状態となるのを妨げる。従って、C含有量はできるだけ低くする必要があるが、Cが0.01%以下であれば同時に添加するTiにより大部分のCが固定されるので、上限を0.01%とした。

【0019】Si:Siは Γ 相成長の結晶方位依存性を助長し、かつ、Znの α 相粒界への浸入を促進してZnを α 相に食い込ませる、いわゆる投錨効果を増し、界面密着性を向上する。さらに、鋼板の強度を延性を損なうことなく高める作用もある。しかし、0.05%未満ではこれらの効果が不十分であり、1.00%を超えるとめっきが生じやすいため、Si含有量は0.05~1.00%とした。

【0020】Mn:Mnは基板鋼板の強度を向上させるために不可欠であり、Sによる脆化を防止するためにも必要であるが、更に、Siが含まれることによる前記の不めっきの発生を防止する観点からも、Mnの添加が必要である。

【0021】Mn含有量は0.5%未満では鋼板の強度を十分確保できず、2.5%を超えると Γ 相成長の結晶方位依存性を抑制する。一方、Siによる不めっきの発生はMnを含有させることによりかなり改善されるが、そのためには、 $Mn(\%) \geq 0.5 \times Si(\%)$ の条件を満たすことが必要である。これは、Mn含有量が少なく、前記の条件から外れる場合は、めっき前の焼鈍過程で鋼板表面にSi-oxideが生じるのに対し、Mn含有量が多い場合は、Mn-Si-oxideとなり、Znとの濡れ性が改善されるものと推察される。以上の理由から、Mn含有量は0.5~2.5%で、かつ、 $Mn(\%) \geq 0.5 \times Si(\%)$ とした。

【0022】S:SはTiS等を形成してTiの有効性を低下させるので、その含有量は低い方が望ましく、その含有量は0.02%以下とする。好ましくは、0.01%以下である。

【0023】P:Pは鋼板の強度の向上に有効であるが、 Γ 相成長の結晶方位依存性を著しく抑制して合金化処理後のめっき層／鋼界面を平坦化するので、その含有量はできるだけ低くするのが望ましい。従って、P含有量は0.007%以下とした。

【0024】Ti:TiはCを固定し、Cの前記の悪影響を緩和する作用を有しており、また鋼の深絞り性を向上させる点からも有効である。しかし、0.01%未満ではその効果は不十分であるため、その含有量を0.01%以上とした。なお、2%を超えるとその効果は飽和し、経済性を損なうので2%を超える添加は避けるべきである。

【0025】本発明の合金化溶融亜鉛めっき鋼板の基板となる鋼板は、上記の化学成分の他、残部が実質的にFeからなる鋼板である。なお、「実質的にFeからなる」という意味は、通常の不純物の外に、めっき層／鋼界面におけるめっき層の密着性に対して実質的に影響のない0.02%以下のNb、0.0020%以下のBおよび0.07%以下のso

1. Al等を含んでもよいという意味である。

【0026】この鋼板の表面に、Fe濃度が8~18%、Al濃度が0.2~0.4%で、残部が実質的にZnからなるめっき層が存在する。

【0027】めっき層のFe濃度は高い方が界面密着性が優れるが、18%を超えるとプレス加工の際めっき皮膜のパウダリングが激しくなり、一方、8%未満では溶接性、塗装後耐食性に悪影響がある。

【0028】めっき層のAl濃度も高い方が界面の密着性が優れる。しかし、Al濃度が0.2%未満ではその効果は不十分であり、一方、0.4%を超えると合金化処理後のめっき表面が粗くなり、塗装後の鮮映性が低下する。

【0029】なお、「実質的にZnからなる」という意味は、めっき層中に不純物として0.4%以内のPb、それぞれ0.1%以内のCdおよびSn、0.2%以内のSb、それぞれ0.03%以内のNiおよびCrが含まれ、また、めっき層の耐食性を高める効果を有するそれぞれ0.5%以下のMgおよびMnが含まれていてもよいという意味である。

【0030】本発明の合金化溶融亜鉛めっき鋼板は、前記の基板鋼板の表面に上記のようなめっき層を有するものであるが、さらに、このめっき層を除去した後の鋼板表面の粗さが10点平均粗さ R_z で $6.5\mu\text{m}$ 以上であることが必要で、 $6.5\mu\text{m}$ 未満では密着性が不十分である。なお、基板鋼板の表面状態を損なうことなくめっき層を除去するには、例えば、市販の塩酸用インヒビターを0.1~2体積%添加した1~5Nの塩酸（液温が10~30℃）に15分間程度浸漬すればよく、容易に行うことができる。

【0031】本発明の合金化溶融亜鉛めっき鋼板は、例えば次に示す方法で製造することができる。すなわち、上記の化学成分を有する鋼を冷間圧延した後、連続溶融亜鉛めっき装置（CGL）の還元炉内で、露点が -25°C ~ -15°C で、水素を5~50体積%を含み残部が不活性ガスからなる雰囲気中で 800°C 以上で加熱する。加熱温度が 800°C より低い場合、あるいは露点が -25°C より低い場合は α {111}面が発達しにくく、露点が -15°C を超えると α {100, 110}面の成長が過度に抑制され、いずれも α {100}面の方位と α {111, 100}面の方位が適度にバランスした状態にはならないので、めっき層/鋼界面の形状を凹凸の激しい、粗い状態とすることはできない。

【0032】焼鈍処理後の鋼板に対して、0.12~0.20重量%のAlを含む溶融亜鉛めっき浴でめっきを施す。Al濃度が0.12重量%未満では Γ 相成長の結晶方位依存性が抑制され、また0.2重量%を超えると合金化反応の進行が著しく抑制され、円滑な合金化処理が困難となるため

ある。最後に、めっき後の鋼板に対して、 $450\sim 550^\circ\text{C}$ の温度で合金化処理を施す。

【0033】以上の手段によって、合金化処理した後のめっき層/鋼界面、すなわち、めっき層を除去した後の鋼板表面を凹凸の激しい粗い状態とし、密着性に優れた、特に塗装後の耐チップング性に優れた合金化溶融亜鉛めっき鋼板を製造することができる。

【0034】

【実施例】表1に示す各種の鋼板（いずれも板厚 0.8mm ）を $250\text{mm}\times 100\text{mm}$ に裁断して供試材とし、これらの供試材を 75°C のNaOH溶液中で脱脂洗浄した後、堅型溶融めっき装置を用いて、露点が $-50\sim -10^\circ\text{C}$ の、 $\text{N}_2 + \text{H}_2$ （26体積%）の雰囲気中で、 $780\sim 860^\circ\text{C}$ で30~120秒の焼鈍処理を行い、 460°C に冷却した後、Al濃度が0.13重量%の溶融亜鉛めっき浴（ 460°C ）中でめっきを行った。めっき時間は1秒であり、ガスワイパーにより亜鉛付着量を約 $55\text{g}/\text{m}^2$ （片面当たり）に調整した。めっき後の試験片に対して、 500°C の塩浴中で表面が光沢を失うまで、すなわち15~35秒間加熱する合金化処理を行った。

【0035】合金化処理を施した試験片は、 $150\text{mm}\times 70\text{mm}$ に裁断し、市販のりん酸亜鉛処理剤（日本パーカライジング社製B13020を使用）で化成処理を行った後、厚さ $30\mu\text{m}$ の電着塗装（日本ペイント社製PT-U80）を施し、さらに、中塗りおよび上塗り塗装（関西ペイント社製ルガベーク）を合わせて $70\mu\text{m}$ の厚さで行い、低温チップング試験（石はね衝撃試験）に供した。

【0036】低温チップング試験は、低温条件下での石はね衝撃に対するめっき層の密着性を評価する試験で、 -20°C の条件下で7号碎石 100g を $2\text{kg}/\text{cm}^2$ の圧力で試験片に衝突させた後、粘着テープによる剥離試験を行い、剥離径の最大のものから順に5個選び、それらの剥離径の平均値を剥離径として表した。

【0037】試験結果を表2に示す。同表には、焼鈍条件、雰囲気ガスの露点、めっき層のFe濃度、および、10点平均粗さ R_z も併せ示した。10点平均粗さ R_z は、めっき層をインヒビター（朝日化学社製IBIT-700B）を0.5体積%含有する10重量%の塩酸（ 25°C ）に8分間浸漬溶解して鋼板面を露出させた後、表面粗さ計で測定して求めた。測定時の触針先端径は $1\mu\text{m}$ 、cut-offは 0.8mm 、トラバース距離は 8mm とした。

【0038】表2の結果から、10点平均粗さ R_z が大きい本発明例では、比較例に比べて剥離径が小さく、めっき層/鋼界面の密着力が向上していることがわかる。

【0039】

【表1】

表 1

鋼	化 学 組 成 (単位: 重量%, 残部: Feと不純物)									
	C	Si	Mn	P	S	sol. Al	Ti	Nb	B	N
A	0.005	*0.005	*0.25	*0.055	0.006	0.0037	0.035	0.010	0.0011	0.0025
B	0.070	*0.015	1.35	*0.017	0.005	0.0026	* -	-	-	0.0032
C	0.003	0.520	1.27	0.005	0.007	0.0031	0.049	0.011	0.0008	0.0029
D	0.006	0.137	0.89	0.005	0.012	0.0035	0.021	0.010	0.0010	0.0025
E	0.003	0.055	0.94	*0.009	0.007	0.0031	0.045	-	-	0.0021
F	0.004	0.617	0.56	0.004	0.004	0.0033	0.038	0.008	-	0.0034
G	0.004	0.850	*0.29	0.004	0.005	0.0022	0.053	-	-	0.0029
H	0.004	0.085	0.73	*0.010	0.006	0.0029	0.035	0.009	-	0.0025
I	0.003	0.351	0.78	0.007	0.003	0.0033	0.011	-	-	0.0027

(注) * 印は本発明の範囲外であることを表す。

[0040]

20 【表2】

表 2

No.	鋼	焼鈍条件	露点 (°C)	Fe濃度 (wt%)	Rz (μm)	剥離径 (mm)	備考
1	*A	810°C×30 s	-40	8.7	* 3.5	6.2	比較例
2		810°C×30 s	-24	8.6	* 3.6	7.1	"
3	*B	760°C×45 s	-40	9.1	* 4.2	3.9	"
4		760°C×45 s	-24	8.5	* 4.4	4.7	"
5		830°C×30 s	-24	8.5	* 5.5	3.4	"
6	C	830°C×30 s	-16	8.4	6.7	1.5	本発明例
7		830°C×30 s	-24	8.9	8.5	1.2	"
8		850°C×30 s	-40	8.5	* 4.7	3.2	比較例
9	D	800°C×45 s	-15	8.3	7.1	2.3	本発明例
10		810°C×45 s	-25	8.7	6.7	2.0	"
11		830°C×45 s	-12	8.9	* 3.9	7.2	比較例
12		860°C×30 s	-12	8.8	* 4.1	8.3	"
13	*E	830°C×30 s	-20	9.2	* 3.5	7.0	"
14		850°C×90 s	-20	8.9	* 4.3	5.4	"
15	F	830°C×45 s	-23	8.5	7.7	2.0	本発明例
16		830°C×45 s	-23	9.6	9.8	1.5	"
17		850°C×45 s	-23	8.7	8.7	1.2	"
18		790°C×25 s	-30	9.3	* 5.7	3.6	比較例
19	*G	850°C×45 s	-23	不めっき	—	—	"
20	*H	830°C×60 s	-23	9.6	* 4.5	3.5	"
21		830°C×60 s	-10	不めっき	—	—	"
22		860°C×30 s	-23	8.8	* 3.7	5.8	"
23		830°C×60 s	-35	8.6	* 5.9	3.3	"
24	I	830°C×60 s	-18	9.2	7.2	1.8	本発明例
25		850°C×45 s	-23	8.5	6.9	1.7	"

(注) * 印は本発明の範囲外であることを表す。

【0041】

【発明の効果】本発明の合金化溶融亜鉛めっき鋼板は、合金化処理後の鋼板表面が粗いので、めっき層／鋼界面でめっき層と鋼とが複雑に入り組んだ状態を呈してお

り、めっき層と基材鋼板との密着性にすぐれている。この鋼板は家電用塗装鋼板、自動車用鋼板として好適である。

【0042】